

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-338634
(P2002-338634A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 F 234/00		C 0 8 F 234/00	2 H 0 2 5
210/02		210/02	4 J 1 0 0
214/06		214/06	
214/18		214/18	
216/02		216/02	
審査請求 未請求 請求項の数35 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-326660(P2001-326660)	(71) 出願人	390019839 三星電子株式会社 大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416
(22) 出願日	平成13年10月24日 (2001. 10. 24)	(72) 発明者	金 賢 友 大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞969-1 番地 三星アパート922棟1004号
(31) 優先権主張番号	2 0 0 1 - 0 2 3 7 5 2	(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄 (外4名)
(32) 優先日	平成13年5月2日 (2001. 5. 2)		
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)		
最終頁に続く			

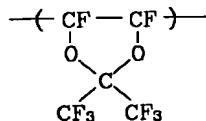
(54) 【発明の名称】 含フルオロポリマー及びこれを含む化学増幅型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 パーフルオロー 2, 2-ジメチルー 1, 3-ジオキソルから誘導される繰返し単位を含むポリマーと、これを含む化学増幅型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (a) (a-1) パーフルオロー 2, 2-ジメチルー 1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【化1】

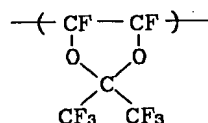


(a-2) ビニールから誘導される繰返し単位及びノルボルネンから誘導される繰返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも一つのコモノマー繰返し単位よりなる感光性ポリマーと、(b) PAGとを含む組成物。

【特許請求の範囲】

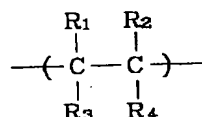
【請求項1】 (a) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【化1】



(b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含むことを特徴とするポリマー。

【化2】

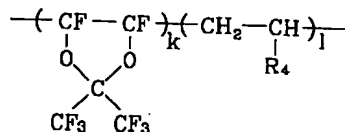


(式中、R₁は-H、-C1または-Fであり、R₂及びR₃は各々独立に-Hまたは-Fであり、R₄は-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C₁~C₈のn-パーフルオロアルキル基、-OR_f(式中、R_fはC₁~C₃のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OCH₃であり、ここで、RはC₁~C₄のアルキル)である。)

【請求項2】 R₄は-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂CH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH(CH₃)-OCH₃、または-CH₂C(CF₃)₂-O-CH(CH₃)-OCH₂CH₃であることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】 下記の構造を含むことを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【化3】



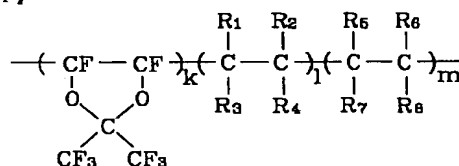
(式中、R₄は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+1)=0.2~0.7である。)

【請求項4】 R₄は-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂CH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH(CH₃)-OCH₃、または-CH₂C(CF₃)₂-O-CH(CH₃)-OCH₂CH₃であることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

H₃)-OCH₂CH₃であることを特徴とする請求項3に記載のポリマー。

【請求項5】 下記の構造を含むことを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【化4】

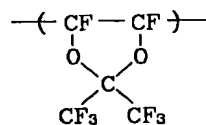


(式中、R₅は-H、-C1または-Fであり、R₆及びR₇は各々独立に-Hまたは-Fであり、R₈は-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C₁~C₈のn-パーフルオロアルキル基、-OR_f(式中、R_fはC₁~C₃のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OCH₃であり、ここで、RはC₁~C₄のアルキル)であり、R₄及びR₈のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+1+m)=0.1~0.7であり、1/(k+1+m)=0.1~0.6であり、m/(k+1+m)=0.1~0.6である。)

【請求項6】 R₄及びR₈のうち少なくとも一つは-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH₂-OCH₂CH₃、-CH₂C(CF₃)₂-O-CH(CH₃)-OCH₃、または-CH₂C(CF₃)₂-O-CH(CH₃)-OCH₂CH₃であることを特徴とする請求項5に記載のポリマー。

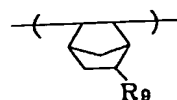
【請求項7】 (a) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【化5】



(b) ノルボルネンから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含むことを特徴とするポリマー。

【化6】

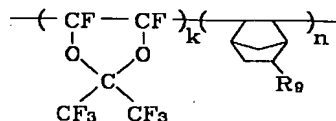


(式中、 R_9 は $-H$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_3$ 、 $-OCF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2OH$ 、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_8$ の n -パーフルオロアルキル基、 $-OR_f$ (式中、 R_f は $C_1 \sim C_3$ の n -パーフルオロアルキル基)、 $-OQZ$ (式中、 Q は0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q 中の C 及び O 原子の合計は2~10であり、 Z は $-COOR$ 、 $-SO_2F$ 、 $-CN$ 、 $-COF$ または $-OCH_3$ であり、ここで、 R は $C_1 \sim C_4$ のアルキル) である。)

【請求項8】 R_9 は $-CH_2C(CF_3)_2-O-CH_2-OCH_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2-O-CH_2-OCH_2CH_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2-O-CH(CH_3)-OCH_3$ 、または $-CH_2C(CF_3)_2-O-CH(CH_3)-OCH_2CH_3$ であることを特徴とする請求項7に記載のポリマー。

【請求項9】 下記の構造を含むことを特徴とする請求項7に記載のポリマー。

【化7】

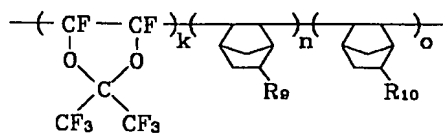


(式中、 R_9 は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+n) = 0.2 \sim 0.7$ である。)

【請求項10】 R_9 は $-CH_2C(CF_3)_2-O-CH_2-OCH_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2-O-CH_2-OCH_2CH_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2-O-CH(CH_3)-OCH_3$ 、または $-CH_2C(CF_3)_2-O-CH(CH_3)-OCH_2CH_3$ であることを特徴とする請求項9に記載のポリマー。

【請求項11】 下記の構造を含むことを特徴とする請求項7に記載のポリマー。

【化8】



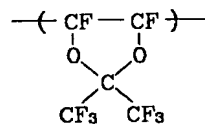
(式中、 R_{10} は $-H$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_3$ 、 $-OCF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2OH$ 、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_8$ の n -パーフルオロアルキル基、 $-OR_f$ (式中、 R_f は $C_1 \sim C_3$ の n -パーフルオロアルキル基)、 $-OQZ$ (式中、 Q は0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q 中の C 及び O 原子の合計は2~10であ

り、 Z は $-COOR$ 、 $-SO_2F$ 、 $-CN$ 、 $-COF$ または $-OCH_3$ であり、ここで、 R は $C_1 \sim C_4$ のアルキル) であり、 R_9 及び R_{10} のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+n+o) = 0.1 \sim 0.7$ であり、 $n/(k+n+o) = 0.1 \sim 0.6$ であり、 $o/(k+n+o) = 0.1 \sim 0.6$ である。)

【請求項12】 R_9 及び R_{10} のうち少なくとも一つは $-CH_2C(CF_3)_2-O-CH_2-OCH_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2-O-CH_2-OCH_2CH_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2-O-CH(CH_3)-OCH_3$ 、または $-CH_2C(CF_3)_2-O-CH(CH_3)-OCH_2CH_3$ であることを特徴とする請求項11に記載のポリマー。

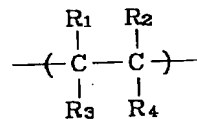
【請求項13】 (a) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【化9】



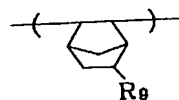
(b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【化10】



(c) ノルボルネンから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含むことを特徴とするポリマー。

【化11】



(式中、 R_1 は $-H$ 、 $-Cl$ または $-F$ であり、 R_2 及び R_3 は各々独立に $-H$ または $-F$ であり、 R_4 及び R_9 は各々独立に $-H$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_3$ 、 $-OCF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2OH$ 、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_8$ の n -パーフルオロアルキル基、 $-OR_f$ (式中、 R_f は $C_1 \sim C_3$ の n -パーフルオロアルキル基)、 $-OQZ$ (式中、 Q は0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q 中の C 及び O 原子の合計は2~10であり、 Z は $-COOR$ 、 $-SO_2F$ 、 $-CN$ 、 $-COF$ または $-OCH_3$ であり、ここで、 R は $C_1 \sim C_4$ のアルキル) である。)

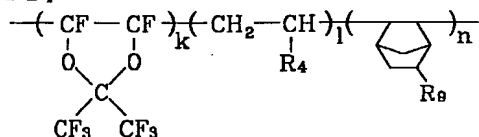
【請求項14】 R_4 及び R_9 のうち少なくとも一つは-

5

$\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_3$ 、または $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ であることを特徴とする請求項13に記載のポリマー。

【請求項15】 下記の構造を含むことを特徴とする請求項13に記載のポリマー。

【化12】

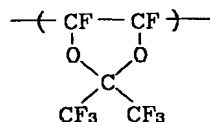


(式中、 R_4 及び R_9 のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+1+n)=0.1\sim 0.7$ であり、 $1/(k+1+n)=0.1\sim 0.6$ であり、 $n/(k+1+n)=0.1\sim 0.6$ である。)

【請求項16】 R_4 及び R_9 のうち少なくとも一つは $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_3$ 、または $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ であることを特徴とする請求項15に記載のポリマー。

【請求項17】 (a) (a-1) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

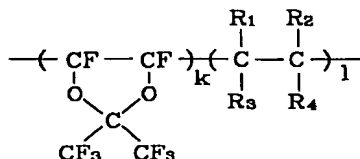
【化13】



(a-2) ビニールから誘導される繰返し単位及びノルボルネンから誘導される繰返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも一つのコモノマー繰返し単位よりなる感光性ポリマーと、(b) PAGとを含むことを特徴とするレジスト組成物。

【請求項18】 前記コモノマー繰返し単位はビニールから誘導される繰返し単位よりなり、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むことを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【化14】



(式中、 R_1 は $-\text{H}$ 、 $-\text{Cl}$ または $-\text{F}$ であり、 R_2 及び

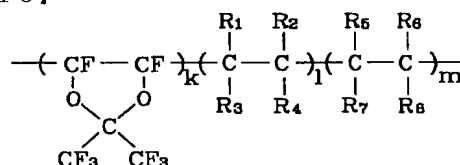
6

R_3 は各々独立に $-\text{H}$ または $-\text{F}$ であり、 R_4 は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+1)=0.2\sim 0.7$ である。)

【請求項19】 R_4 は $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_3$ 、または $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ であることを特徴とする請求項18に記載のレジスト組成物。

10 【請求項20】 前記コモノマー繰返し単位はビニールから誘導される繰返し単位よりなり、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むことを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【化15】

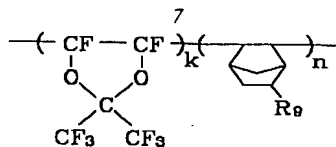


(式中、 R_1 及び R_5 は各々独立に $-\text{H}$ 、 $-\text{Cl}$ または $-\text{F}$ であり、 R_2 、 R_3 、 R_6 及び R_7 は各々独立に $-\text{H}$ または $-\text{F}$ であり、 R_4 及び R_8 は各々独立に $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ の n -パーフルオロアルキル基、 $-\text{OR}_f$ (式中、 R_f は $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ の n -パーフルオロアルキル基)、 $-\text{OQZ}$ (式中、 Q は0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q 中の C 及び O 原子の合計は2~10であり、 Z は $-\text{COOR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COF}$ または $-\text{OCH}_3$ であり、ここで、 R は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ のアルキル)であり、 R_4 及び R_8 のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+1+m)=0.1\sim 0.7$ であり、 $1/(k+1+m)=0.1\sim 0.6$ であり、 $m/(k+1+m)=0.1\sim 0.6$ である。)

【請求項21】 R_4 及び R_8 のうち少なくとも一つは $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_3$ 、または $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ であることを特徴とする請求項20に記載のレジスト組成物。

【請求項22】 前記コモノマー繰返し単位はノルボルネンから誘導される繰返し単位よりなり、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むことを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【化16】

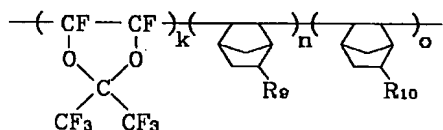


(式中、 R_9 は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+n)=0.2 \sim 0.7$ である。)

【請求項23】 R_9 は $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_3$ 、または $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ であることを特徴とする請求項22に記載のレジスト組成物。

【請求項24】 前記モノマー繰返し単位はノルボルネンから誘導される繰返し単位よりなり、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むことを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【化17】



(式中、 R_9 及び R_{10} は各々独立に $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ の n -パーフルオロアルキル基、 $-\text{OR}_f$ (式中、 R_f は $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ の n -パーフルオロアルキル基)、 $-\text{OQZ}$ (式中、 Q は0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q 中の C 及び O 原子の合計は2~10であり、 Z は $-\text{COOR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COF}$ または $-\text{OCH}_3$ であり、ここで、 R は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル)であり、 R_9 及び R_{10} のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+n+o)=0.1 \sim 0.7$ であり、 $n/(k+n+o)=0.1 \sim 0.6$ であり、 $o/(k+n+o)=0.1 \sim 0.6$ である。)

【請求項25】 R_9 及び R_{10} のうち少なくとも一つは $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_3$ 、または $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ であることを特徴とする請求項24に記載のレジスト組成物。

【請求項26】 前記モノマーはビニールから誘導される繰返し単位及びノルボルネンから誘導される繰返し単位よりなり、前記感光性ポリマーは下記の構造を含む

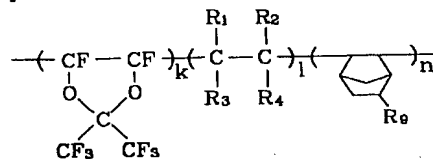
(5)

特開2002-338634

8

ことを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【化18】



(式中、 R_1 は $-\text{H}$ 、 $-\text{Cl}$ または $-\text{F}$ であり、 R_2 及び R_3 は各々独立に $-\text{H}$ または $-\text{F}$ であり、 R_4 及び R_9 は各々独立に $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ の n -パーフルオロアルキル基、 $-\text{OR}_f$ (式中、 R_f は $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ の n -パーフルオロアルキル基)、 $-\text{OQZ}$ (式中、 Q は0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q 中の C 及び O 原子の合計は2~10であり、 Z は $-\text{COOR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COF}$ または $-\text{OCH}_3$ であり、ここで、 R は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル)であり、 R_4 及び R_9 のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+l+n)=0.1 \sim 0.7$ であり、 $l/(k+l+n)=0.1 \sim 0.6$ であり、 $n/(k+l+n)=0.1 \sim 0.6$ である。)

【請求項27】 R_4 及び R_9 のうち少なくとも一つは $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_3$ 、または $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ であることを特徴とする請求項26に記載のレジスト組成物。

【請求項28】 前記感光性ポリマーの重量平均分子量は3,000~50,000であることを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【請求項29】 前記PAGは前記感光性ポリマーの質量を基準に0.5~20質量%の量として含まれることを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【請求項30】 前記PAGはトリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、スルホネートまたはその混合物よりなることを特徴とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【請求項31】 前記PAGはトリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムアンチモネート、メトキシジフェニルヨードニウムトリフレート、ジ-*t*-ブチルジフェニルヨードニウムトリフレート、2,6-ジニトロベンジルスルホネート、ピロガロールトリス(アルキルスルホネート)、*N*-ヒドロキシスクシンイミドトリフレート、ノ

ルボルネン-ジカルボックスイミド-トリフレート、トリフェニルスルホニウムノナフレート、ジフェニルヨードニウムノナフレート、メトキシジフェニルヨードニウムノナフレート、ジ-*t*-ブチルジフェニルヨードニウムノナフレート、*N*-ヒドロキシスクシンイミドノナフレート、ノルボルネン-ジカルボックスイミド-ノナフレート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、メトキシジフェニルヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジ-*t*-ブチルジフェニルヨードニウムトリフレート、*N*-ヒドロキシスクシンイミドパーフルオロオクタンスルホネート、ノルボルネン-ジカルボックスイミドパーフルオロオクタンスルホネート、またはこれらの混合物よりなることを特徴とする請求項 17 に記載のレジスト組成物。

【請求項 32】 有機塩基をさらに含むことを特徴とする請求項 17 に記載のレジスト組成物。

【請求項 33】 前記有機塩基は前記 PAG のモル数を基準に 10～50 mol % の量として含まれることを特徴とする請求項 32 に記載のレジスト組成物。

【請求項 34】 前記有機塩基は 3 次アミンよりなる化合物を単独でまたは 2 種以上混合してなることを特徴とする請求項 32 に記載のレジスト組成物。

【請求項 35】 前記有機塩基はトリエチルアミン、トリイソブチルアミン、トリオクチルアミン、トリイソデシルアミン、トリエタノールアミン、*N,N*-ジメチル-1-ナフチルアミン、*N*-シクロヘキシルピロリドン、*N*-シクロペンチルピロリジノン、*N*-ペンチルピロリジノン、*N*-ヘキシルピロリジノン、*N*-アリルカプロラクタム、*N*-エチルカプロラクタム、*N*-ブチルカプロラクタム、*N*-プロピルカプロラクタム、*N*-ブチルバレロラクタム、*N*-イソブチルバレロラクタム、*N*-セクブチルバレロラクタム、またはその混合物であることを特徴とする請求項 32 に記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はフォトリジストなどの電子工業材料として使用できるポリマー及びレジスト組成物に係り、特に、含フルオロポリマー及びこれを含む化学増幅型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体製造工程が複雑になり、しかも、半導体素子の集積度が高くなるにつれて、微細なパターン形成が要求される。さらに、半導体素子の容量が 4 ギガビット級以上である素子においてデザインルールが 0.1 μ m 以下であるパターンサイズが要求され、これにより、既存の KrF エキシマレーザ (248 nm) または ArF エキシマレーザ (193 nm) を用いる露光技術では限界がある。この理由から、新しいエネルギー

露光源である F₂ エキシマレーザ (157 nm) を用いたリソグラフィ技術が登場した。

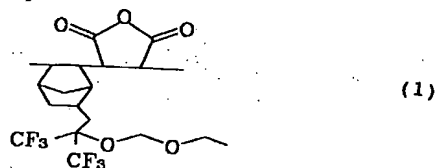
【0003】 F₂ エキシマレーザを用いるリソグラフィ工程に使用するためにこれまで開発された従来のレジスト組成物は、既存の KrF 用または ArF 用レジスト組成物に比べて多くの問題点を抱えている。中でも、ポリマーの透過度及びドライエッチングに対する耐性がその代表的な問題点として挙げられる。

【0004】 すなわち、これまでは、真空紫外線 (VUV; vacuum ultra violet; 157 nm) 光源を用いるリソグラフィ工程において既存の KrF 用または ArF 用レジスト組成物を用いてきた。また、これらの KrF 用または ArF 用レジスト組成物は透過度が低いため、レジスト膜を約 1,000 Å に薄くして用いてきた。しかし、このように薄いレジスト膜を形成する場合、レジスト材料の塗布時に多くの欠陥が生じるだけではなく、ドライエッチング工程に対する十分な耐性が確保できない。

【0005】 VUV 光源を用いるリソグラフィ工程に使用するための他のレジスト組成物として、化学式 1 または化学式 2 のフルオロ (F) 置換された共重合体を含むレジスト組成物が提案されている。

【0006】

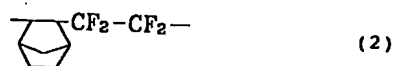
【化 19】



30

【0007】

【化 20】



【0008】 化学式 1 の共重合体は下部膜質に対する接着性を向上させ、しかも、ラジカル重合をより容易にするために無水マレイン酸を導入したが、これにより透過度が悪い。そして、化学式 2 の共重合体は化学式 1 の共重合体に比べて透過度は良いが、疎水性が強いため、下部膜質に対する接着性が悪い。さらに、化学式 2 の共重合体を得るためにはテトラフルオロエチレンを使用しなければならない。しかし、テトラフルオロエチレンは気相として存在するため重合し難く、しかも、爆発性があるため、取扱いに危険を伴うという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、157 nm 光源を用いるリソグラフィ工程において、レジスト組成物の原料として与えられたときに高い透過度、ドライエッチングに対する強い耐性、及び下部膜質に対す

る優れた接着性を与え得る構造を有するポリマーを提供することである。

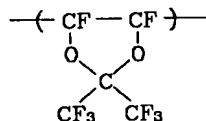
【0010】本発明の他の目的は、157nm光源を用いるリソグラフィ工程において、優れたリソグラフィ特性を与え得るレジスト組成物を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の第1態様によるポリマーは、(a) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【0012】

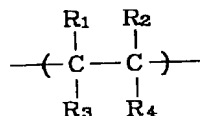
【化21】



【0013】(b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含む。

【0014】

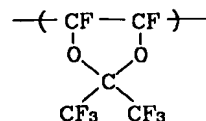
【化22】



【0015】(式中、R₁は-H、-Clまたは-Fであり、R₂及びR₃は各々独立に-Hまたは-Fであり、R₄は-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C₁~C₈のn-パーフルオロアルキル基、-OR_F(式中、R_FはC₁~C₃のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OCH₃であり、ここで、RはC₁~C₄のアルキル)である。)さらに、前記目的を達成するために、本発明の第2態様によるポリマーは、(a) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【0016】

【化23】



【0017】(b) ノルボルネンから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含むことを特徴とするポリマ

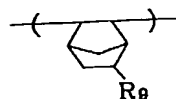
(7)

特開2002-338634

一。

【0018】

【化24】

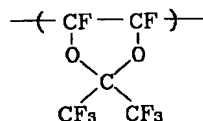


【0019】(式中、R₉は-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C₁~C₈のn-パーフルオロアルキル基、-OR_F(式中、R_FはC₁~C₃のn-パーフルオロアルキル基)、-OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO₂F、-CN、-COFまたは-OCH₃であり、ここで、RはC₁~C₄のアルキル)である。)

さらに、前記目的を達成するために、本発明の第3態様によるポリマーは、(a) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【0020】

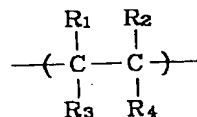
【化25】



【0021】(b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【0022】

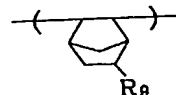
【化26】



【0023】(c) ノルボルネンから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含む。

【0024】

【化27】



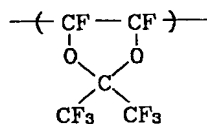
【0025】(式中、R₁は-H、-Clまたは-Fであり、R₂及びR₃は各々独立に-Hまたは-Fであり、R₄及びR₉は各々独立に-H、-F、-CF₃、-OCF₃、-OCF₂CF₃、-OCF₂CF₂CF₃、-CH₂C(CF₃)₂OH、酸により分解可能な基を含むフルオ

ロ化したアルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_8$ の n -パーフルオロアルキル基、 $-OR_f$ （式中、 R_f は $C_1 \sim C_3$ の n -パーフルオロアルキル基）、 $-OQZ$ （式中、 Q は0～5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q 中の C 及び O 原子の合計は2～10であり、 Z は $-COOR$ 、 $-SO_2F$ 、 $-CN$ 、 $-COF$ または $-OCH_3$ であり、ここで、 R は $C_1 \sim C_4$ のアルキル）である。）

前記他の目的を達成するために、本発明によるレジスト組成物は、(a) (a-1) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【0026】

【化28】



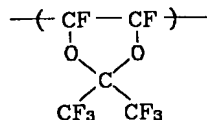
【0027】 (a-2) ビニールから誘導される繰返し単位及びノルボルネンから誘導される繰返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも一つのコモノマー繰返し単位よりなる感光性ポリマーと、(b) PAG (photo acid generator) とを含む。

【0028】

【発明の実施の形態】前記目的を達成するために、本発明の第1態様によるポリマーは、(a) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソルから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【0029】

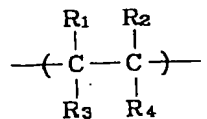
【化29】



【0030】 (b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含む。

【0031】

【化30】



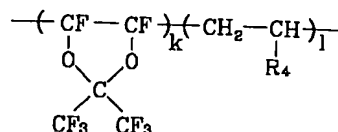
【0032】 (式中、 R_1 は $-H$ 、 $-Cl$ または $-F$ であり、 R_2 及び R_3 は各々独立に $-H$ または $-F$ であり、 R_4 は $-H$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_3$ 、 $-OCF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2OH$ 、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_8$ の n -パーフルオロアルキル基、 $-O$

R_f （式中、 R_f は $C_1 \sim C_3$ の n -パーフルオロアルキル基）、 $-OQZ$ （式中、 Q は0～5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q 中の C 及び O 原子の合計は2～10であり、 Z は $-COOR$ 、 $-SO_2F$ 、 $-CN$ 、 $-COF$ または $-OCH_3$ であり、ここで、 R は $C_1 \sim C_4$ のアルキル）である。）望ましくは、 R_4 は $-CH_2C(CF_3)_2O-CH_2-OCH_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2O-CH_2-OCH_2CH_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2O-CH(CH_3)-OCH_3$ 、または $-CH_2C(CF_3)_2O-CH(CH_3)-OCH_2CH_3$ である。

【0033】本発明の第1態様によるポリマーは、下記の構造を含み得る。

【0034】

【化31】

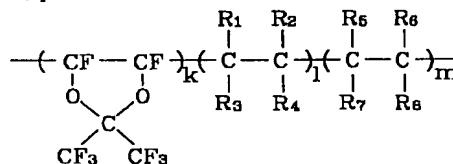


【0035】 (式中、 R_4 は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+1) = 0.2 \sim 0.7$ である。）

さらに、本発明の第1態様によるポリマーは、下記の構造を含み得る。

【0036】

【化32】



【0037】 (式中、 R_5 は $-H$ 、 $-Cl$ または $-F$ であり、 R_6 及び R_7 は各々独立に $-H$ または $-F$ であり、 R_8 は $-H$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_3$ 、 $-OCF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2OH$ 、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_8$ の n -パーフルオロアルキル基、 $-OR_f$ （式中、 R_f は $C_1 \sim C_3$ の n -パーフルオロアルキル基）、 $-OQZ$ （式中、 Q は0～5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q 中の C 及び O 原子の合計は2～10であり、 Z は $-COOR$ 、 $-SO_2F$ 、 $-CN$ 、 $-COF$ または $-OCH_3$ であり、ここで、 R は $C_1 \sim C_4$ のアルキル）であり、 R_4 及び R_8 のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+1+m) = 0.1 \sim 0.7$ であり、 $1/(k+1+m) = 0.1 \sim 0.6$ であり、 $m/(k+1+m) = 0.1 \sim 0.6$ である。）

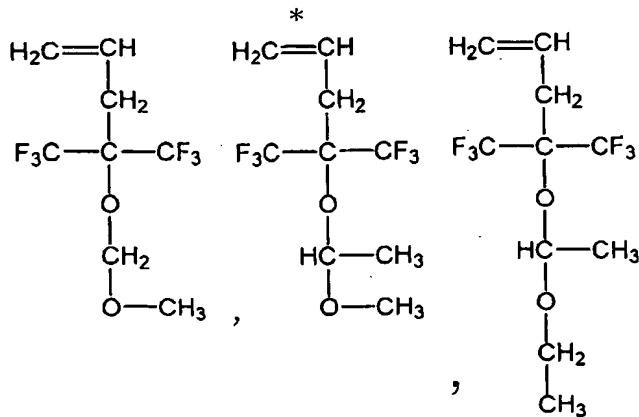
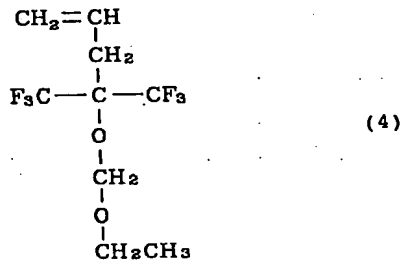
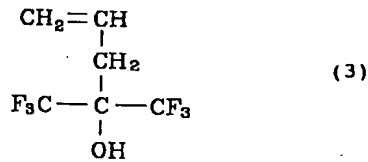
望ましくは、R₄及びR₈のうち少なくとも一つは—CH₂C(CF₃)₂—O—CH₂—OCH₃、—CH₂C(CF₃)₂—O—CH₂—OCH₂CH₃、—CH₂C(CF₃)₂—O—CH(CH₃)—OCH₃、または—CH₂C(CF₃)₂—O—CH(CH₃)—OCH₂CH₃である。

【0038】このポリマーの重量平均分子量は、3000～50,000の範囲であることが好ましい。

【0039】ここで、原料である「ビニール」には、化学式3及び4で表されるモノマー、

【0040】

【化33】

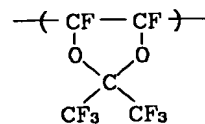


【0043】などを挙げることができる。

【0044】さらに、前記目的を達成するために、本発明の第2態様によるポリマーは、(a)パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソランから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【0045】

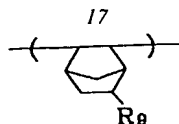
【化35】



【0046】(b)ノルボルネンから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含むことを特徴とするポリマー。

【0047】

【化36】



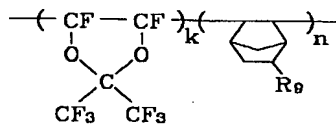
【0048】(式中、 R_9 は $-H$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_3$ 、 $-OCF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2OH$ 、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_8$ の n -パーフルオロアルキル基、 $-OR_F$ (式中、 R_F は $C_1 \sim C_3$ の n -パーフルオロアルキル基)、 $-OQZ$ (式中、 Q は0～5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q 中の C 及び O 原子の合計は2～10であり、 Z は $-COOR$ 、 $-SO_2F$ 、 $-CN$ 、 $-COF$ または $-OCH_3$ であり、ここで、 R は $C_1 \sim C_4$ のアルキル)である。)

望ましくは、 R_9 は $-CH_2C(CF_3)_2O-CH_2-OCH_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2O-CH_2-OCH_2CH_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2O-CH(CH_3)-OCH_3$ 、または $-CH_2C(CF_3)_2O-CH(CH_3)-OCH_2CH_3$ である。

【0049】本発明の第2態様によるポリマーは下記の構造を含み得る。

【0050】

【化37】

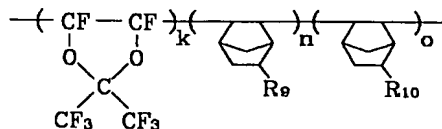


【0051】(式中、 R_9 は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+n) = 0.2 \sim 0.7$ である。)

さらに、本発明の第2態様によるポリマーは下記の構造を含み得る。

【0052】

【化38】



【0053】(式中、 R_{10} は $-H$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2CF_3$ 、 $-OCF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2OH$ 、酸により分解可能な基を含むフ

18

フルオロ化したアルキルオキシ基、 $C_1 \sim C_8$ の n -パーフルオロアルキル基、 $-OR_F$ (式中、 R_F は $C_1 \sim C_3$ の n -パーフルオロアルキル基)、 $-OQZ$ (式中、 Q は0～5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q 中の C 及び O 原子の合計は2～10であり、 Z は $-COOR$ 、 $-SO_2F$ 、 $-CN$ 、 $-COF$ または $-OCH_3$ であり、ここで、 R は $C_1 \sim C_4$ のアルキルであり、 R_9 及び R_{10} のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+n+o) = 0.1 \sim 0.7$ であり、 $n/(k+n+o) = 0.1 \sim 0.6$ であり、 $o/(k+n+o) = 0.1 \sim 0.6$ である。)

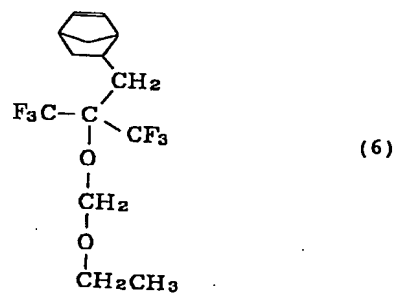
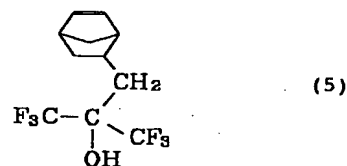
望ましくは、 R_9 及び R_{10} のうち少なくとも一つは $-CH_2C(CF_3)_2O-CH_2-OCH_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2O-CH_2-OCH_2CH_3$ 、 $-CH_2C(CF_3)_2O-CH(CH_3)-OCH_3$ 、または $-CH_2C(CF_3)_2O-CH(CH_3)-OCH_2CH_3$ である。

【0054】このポリマーの重量平均分子量は、3000～50,000の範囲であることが好ましい。

【0055】ここで、原料である「ノルボルネン」には、化学式5及び6で表されるモノマー、

【0056】

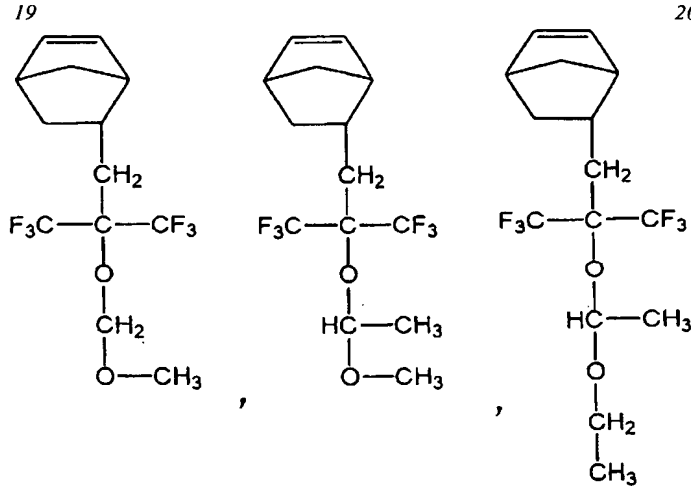
【化39】



【0057】及び

【0058】

【化40】

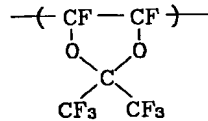


【0059】などを挙げるができる。

【0060】さらに、前記目的を達成するために、本発明の第3態様によるポリマーは、(a) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソールから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【0061】

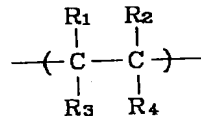
【化41】



【0062】(b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【0063】

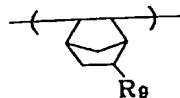
【化42】



【0064】(c) ノルボルネンから誘導される下記式で表される繰返し単位とを含む。

【0065】

【化43】



【0066】(式中、R1は-H、-C1または-Fであり、R2及びR3は各々独立に-Hまたは-Fであり、R4及びR9は各々独立に-H、-F、-CF3、-OCF3、-OCF2CF3、-OCF2CF2CF3、-CH2C(CF3)2OH、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、C1~C8のn-パーフルオロアルキル基、-ORf (式中、RfはC1~C3のn-パ

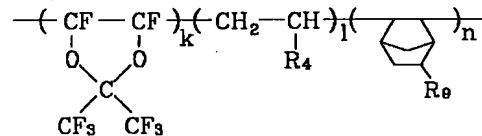
ーフルオロアルキル基)、-OQZ (式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO2F、-CN、-COFまたは-OCH3であり、ここで、RはC1~C4のアルキル) である。)

望ましくは、R4及びR9のうち少なくとも一つは-CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH3、-CH2C(CF3)2-O-CH2-OCH2CH3、-CH2C(CF3)2-O-CH(CH3)-OCH3、または-CH2C(CF3)2-O-CH(CH3)-OCH2CH3である。

【0067】本発明の第3態様によるポリマーは、下記の構造を含み得る。

【0068】

30 【化44】



【0069】(式中、R4及びR9のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+1+n)=0.1\sim0.7$ であり、 $1/(k+1+n)=0.1\sim0.6$ であり、 $n/(k+1+n)=0.1\sim0.6$ である。)

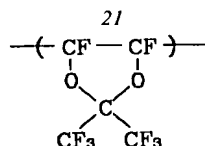
このポリマーの重量平均分子量は、3000~50,000の範囲であることが好ましい。

【0070】ここで、原料である「ビニール」及び「ノルボルネン」とは上記したものをいう。

【0071】前記他の目的を達成するために、本発明によるレジスト組成物は、(a) (a-1) パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソールから誘導される下記式で表される繰返し単位と、

【0072】

【化45】

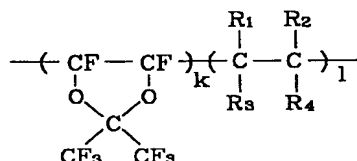


【0073】(a-2) ビニールから誘導される繰返し単位及びノルボルネンから誘導される繰返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも一つのコモノマー繰返し単位よりなる感光性ポリマーと、(b) PAG (photo acid generator) とを含む。

【0074】本発明によるレジスト組成物において、前記コモノマー繰返し単位がビニールから誘導される繰返し単位よりなり得る。このとき、前記感光性ポリマーは下記の構造を含む。

【0075】

【化46】

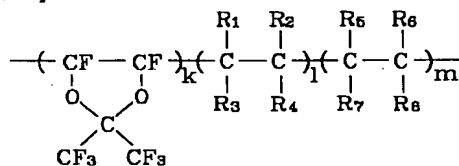


【0076】(式中、 R_1 は—H、—Clまたは—Fであり、 R_2 及び R_3 は各々独立に—Hまたは—Fであり、 R_4 は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+1)=0.2\sim0.7$ である。)

本発明によるレジスト組成物において、前記コモノマー繰返し単位はビニールから誘導される繰返し単位よりなる場合、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むこともできる。

【0077】

【化47】



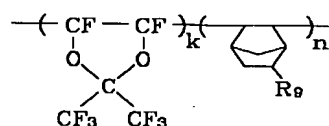
【0078】(式中、 R_1 及び R_5 は各々独立に—H、—Clまたは—Fであり、 R_2 、 R_3 、 R_6 及び R_7 は各々独立に—Hまたは—Fであり、 R_4 及び R_8 は各々独立に—H、—F、— CF_3 、— OCF_3 、— OCF_2CF_3 、— $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、— $\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ の n -パーフルオロアルキル基、— OR_f (式中、 R_f は $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ の n -パーフルオロアルキル基)、— OQZ (式中、 Q は0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q 中のC及びO原子の合計は2~10であり、 Z は— COO

R 、— SO_2F 、— CN 、— COF または— OCH_3 であり、ここで、 R は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ のアルキル)であり、 R_4 及び R_8 のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+1+m)=0.1\sim0.7$ であり、 $1/(k+1+m)=0.1\sim0.6$ であり、 $m/(k+1+m)=0.1\sim0.6$ である。)

本発明によるレジスト組成物において、前記コモノマー繰返し単位はノルボルネンから誘導される繰返し単位よりなり得る。このとき、前記感光性ポリマーは下記の構造を含む。

【0079】

【化48】

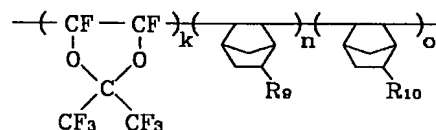


【0080】(式中、 R_9 は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+n)=0.2\sim0.7$ である。)

本発明によるレジスト組成物において、前記コモノマー繰返し単位がノルボルネンから誘導される繰返し単位よりなる場合、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むこともできる。

【0081】

【化49】



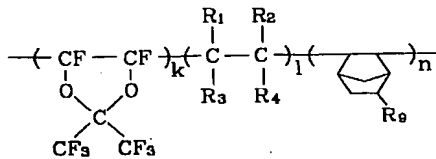
【0082】(式中、 R_9 及び R_{10} は各々独立に—H、—F、— CF_3 、— OCF_3 、— OCF_2CF_3 、— $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、— $\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ の n -パーフルオロアルキル基、— OR_f (式中、 R_f は $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ の n -パーフルオロアルキル基)、— OQZ (式中、 Q は0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q 中のC及びO原子の合計は2~10であり、 Z は— COOR 、— SO_2F 、— CN 、— COF または— OCH_3 であり、ここで、 R は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ のアルキル)であり、 R_9 及び R_{10} のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+n+o)=0.1\sim0.7$ であり、 $n/(k+n+o)=0.1\sim0.6$ であり、 $o/(k+n+o)=0.1\sim0.6$ である。)

本発明によるレジスト組成物において、前記コモノマーがビニールから誘導される繰返し単位及びノルボルネン

から誘導される繰返し単位よりなり得る。このとき、前記感光性ポリマーは下記の構造を含む。

【0083】

【化50】



【0084】（式中、 R_1 は $-\text{H}$ 、 $-\text{Cl}$ または $-\text{F}$ であり、 R_2 及び R_3 は各々独立に $-\text{H}$ または $-\text{F}$ であり、 R_4 及び R_9 は各々独立に $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ の n -パーフルオロアルキル基、 $-\text{OR}_f$ （式中、 R_f は $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ の n -パーフルオロアルキル基）、 $-\text{OQZ}$ （式中、 Q は0～5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 Q 中の C 及び O 原子の合計は2～10であり、 Z は $-\text{COOR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COF}$ または $-\text{OCH}_3$ であり、ここで、 R は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル）であり、 R_4 及び R_9 のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 $k/(k+1+n)=0.1 \sim 0.7$ であり、 $1/(k+1+n)=0.1 \sim 0.6$ であり、 $n/(k+1+n)=0.1 \sim 0.6$ である。）

本発明によるレジスト組成物において、前記感光性ポリマーの重量平均分子量は3,000～50,000である。

【0085】前記PAGは前記感光性ポリマーの質量を基準に0.5～20質量%の量として含まれる。

【0086】望ましくは、前記PAGはトリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、スルホネートまたはその混合物よりなる。

【0087】特に望ましくは、前記PAGはトリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムアンチモネート、メトキシジフェニルヨードニウムトリフレート、ジ-*t*-ブチルジフェニルヨードニウムトリフレート、2,6-ジニトロベンジルスルホネート、ピロガロールトリス（アルキルスルホネート）、*N*-ヒドロキスクシニミドトリフレート、ノルボルネン-ジカルボクシイミドトリフレート、トリフェニルスルホニウムノナフレート、ジフェニルヨードニウムノナフレート、メトキシジフェニルヨードニウムノナフレート、ジ-*t*-ブチルジフェニルヨードニウムノナフレート、*N*-ヒドロキスクシニミドノナフレート、ノルボルネン-ジカルボクシイミドノナフレート、トリフェニルスルホニウムパーフ

ルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、メトキシジフェニルヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジ-*t*-ブチルジフェニルヨードニウムトリフレート、*N*-ヒドロキスクシニミドパーフルオロオクタンスルホネート、ノルボルネン-ジカルボクシイミドパーフルオロオクタンスルホネート、またはこれらの混合物よりなる。

【0088】本発明によるレジスト組成物は有機塩基をさらに含み得る。

【0089】前記有機塩基は前記PAGのモル数を基準に10～50mol%の量として含まれる。

【0090】望ましくは、前記有機塩基は3次アミンよりなる化合物を単独でまたは2種以上混合してなる。

【0091】特に望ましくは、前記有機塩基はトリエチルアミン、トリイソブチルアミン、トリオクチルアミン、トリイソデシルアミン、トリエタノールアミン、*N,N*-ジメチル-1-ナフチルアミン、*N*-シクロヘキシルピロリドン、*N*-シクロベンチルピロリジノン、*N*-ペンチルピロリジノン、*N*-ヘキシルピロリジノン、*N*-アリルカプロラクタム、*N*-エチルカプロラクタム、*N*-ブチルカプロラクタム、*N*-プロピルカプロラクタム、*N*-ブチルバレロラクタム、*N*-イソブチルバレロラクタム、*N*-セクブチルバレロラクタム、またはその混合物である。

【0092】本発明によるポリマーは157nm光源に対して優れた透過度を提供でき、ドライエッチングに対する耐性に優れ、しかも、下部膜質に対して優れた接着力を提供できる。このように優れた特性を提供できる感光性ポリマーよりなる本発明によるレジスト組成物は157nm光源を用いるリソグラフィ工程において、高解像度の優れたリソグラフィ特性を提供できる。

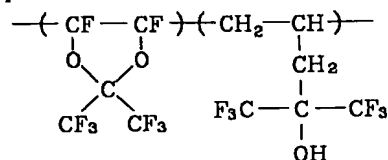
【0093】

【実施例】（実施例1）

（コポリマーの合成）

【0094】

【化51】

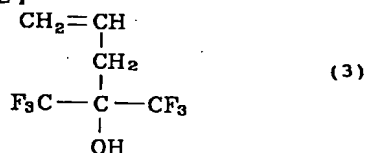


【0095】330mLの冷スチールシェーカーチューブ内にパーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソル51g（0.2mol）と、冷1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン330gと、4,4'-ビス（*t*-ブチルシクロヘキシル）ペロキシジカルボネート0.2gを入れて溶解させた。前記チューブを完全に密閉させ、ドライアイス-アセトンバスを

用いて $-50 \sim -80^{\circ}\text{C}$ の温度まで冷却させた。排気及び窒素フラッシングを各々3回繰り返した後、化学式3のモノマー43.7g (0.2mol)を前記チューブ内に入れた。

【0096】

【化52】



【0097】次に、前記チューブを水平方向に振りつつ $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ の温度で1時間加熱した。その後、さらに常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白い固体高分子を得た。得られた固体高分子を 130°C に保たれる真空オープン内で完全に乾燥させて所望の生成物を得た(収率:57%)。

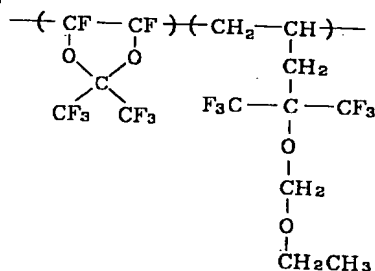
【0098】このとき、得られた生成物の重量平均分子量(Mw)は5,300であり、多分散度(Mw/Mn)は2.1であった。

【0099】(実施例2)

(コポリマーの合成)

【0100】

【化53】



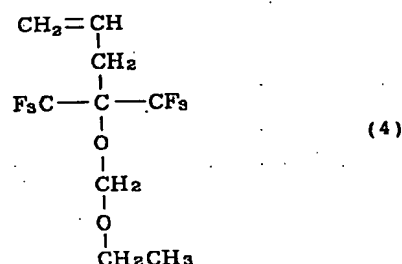
【0101】240mLの冷スチールシェーカーチューブ内にパーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソル73g (0.3mol)と、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン80gと、化学式4のモノマー79.9g (0.3mol)を入れて混合し、ここに4,4'-ビス(t-ブチルシクロヘキシル)ペロキシジカルボネート5gをさらに入れた。

【0102】

【化54】

(14)

特開2002-338634



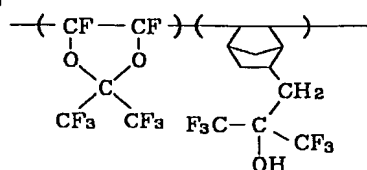
10 【0103】前記チューブを完全に密閉させ、排気及び窒素パージを各々3回繰り返した後、 40°C の温度下で12時間反応させて所望の共重合体を得た(収率:53%)このとき、得られた生成物の重量平均分子量(Mw)は7,000であり、多分散度(Mw/Mn)は2.2であった。

【0104】(実施例3)

(コポリマーの合成)

【0105】

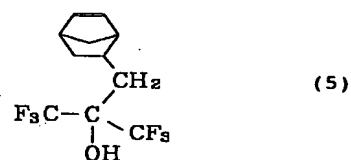
【化55】



30 【0106】240mLの冷スチールシェーカーチューブ内にパーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソル73g (0.3mol)と、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン80gと、化学式5のモノマー82.3g (0.3mol)を入れて混合し、ここに4,4'-ビス(t-ブチルシクロヘキシル)ペロキシジカルボネート5gをさらに入れた。

【0107】

【化56】



【0108】前記チューブを完全に密閉させ、排気及び窒素パージを各々3回繰り返した後、 40°C の温度下で12時間反応させて所望の共重合体を得た(収率:51%)。

【0109】このとき、得られた生成物の重量平均分子量(Mw)は4,700であり、多分散度(Mw/Mn)は2.3であった。

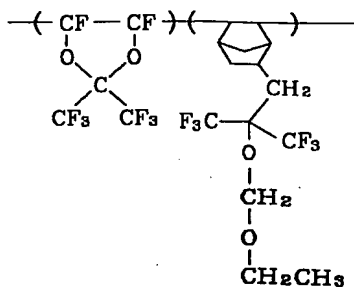
【0110】(実施例4)

(コポリマーの合成)

50 【0111】

27

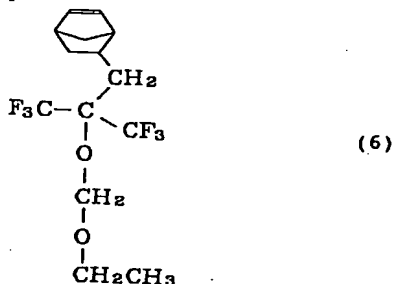
【化57】



【0112】240mLの冷スチールシェーカーチューブ内にパーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール73g (0.3mol)と、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン80gと、化学式6のモノマー82.3g (0.3mol)を入れて混合し、ここに4, 4'-ビス (t-ブチルシクロヘキシル) ペロキシジカルボネート5gをさらに入れた。

【0113】

【化58】



【0114】前記チューブを完全に密閉させ、排気及び窒素パージを各々3回繰り返した後、40℃の温度下で12時間反応させて所望の共重合体を得た (収率: 49%)。

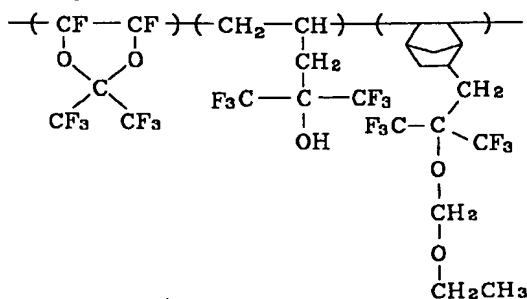
【0115】このとき、得られた生成物の重量平均分子量 (Mw) は5,900であり、多分散度 (Mw/Mn) は2.1であった。

【0116】 (実施例5)

(ターポリマーの合成)

【0117】

【化59】



28

【0118】330mLの冷スチールシェーカーチューブ内にパーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール51g (0.21mol)と、冷1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン330gと、4, 4'-ビス (t-ブチルシクロヘキシル) ペロキシジカルボネート0.2gを入れて溶解させた。前記チューブを完全に密閉させ、ドライアイス-アセトンバスを用いて-50~-80℃の温度まで冷却させた。排気及び窒素フラッシングを各々3回繰り返した後、化学式3のモノマー43.7g (0.21mol)と、ノルボルネン誘導体である化学式6のモノマー69.8g (0.21mol)を前記チューブ内に入れた。

【0119】次に、前記チューブを水平方向に振りつつ50~70℃の温度で1時間加熱した。その後、さらに常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130℃に保たれる真空オープン内で完全に乾燥させて所望の生成物を得た (収率: 65%)。

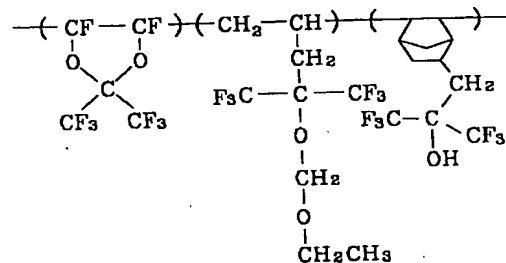
【0120】このとき、得られた生成物の重量平均分子量 (Mw) は9,000であり、多分散度 (Mw/Mn) は2.4であった。

【0121】 (実施例6)

(ターポリマーの合成)

【0122】

【化60】



【0123】330mLの冷スチールシェーカーチューブ内にパーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール51g (0.21mol)と、冷1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン330gと、4, 4'-ビス (t-ブチルシクロヘキシル) ペロキシジカルボネート0.2gを入れて溶解させた。前記チューブを完全に密閉させ、ドライアイス-アセトンバスを用いて-50~-80℃の温度まで冷却させた。排気及び窒素フラッシングを各々3回繰り返した後、化学式4のモノマー55.9g (0.21mol)と、ノルボルネン誘導体である化学式5のモノマー57.6g (0.21mol)を前記チューブ内に入れた。

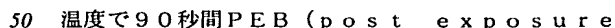
【0124】次に、前記チューブを水平方向に振りつつ50~70℃の温度で1時間加熱した。その後、さらに常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130℃に



20

30

【化 6 2】



backing)を施した。

【0138】その後、2.38質量%のTMAH (tetramethyl ammonium hydroxide) 溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20 mJ/cm²としたとき、0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0139】(実施例10)

(レジスト組成物の製造) 実施例4で合成したコポリマー1.0gと、PAGであるトリフェニルスルホニウムトリフレート(5mg)及びトリフェニルスルホニウムノナフレート(10mg)と、有機塩基であるN-アリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に30mol%)をパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)10.0gに入れて完全に溶解させた。その後、0.2 μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、レジスト組成物を得た。約4,000rpmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を約0.2 μmの厚さにコーティングした。

【0140】その後、前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベークし、F₂エキシマレーザステッパー(NA=0.5、σ=0.7)を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。

【0141】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20 mJ/cm²としたとき、0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0142】(実施例11)

(レジスト組成物の製造) 実施例4で合成したコポリマー(1.0g)と、PAGであるトリフェニルスルホニウムトリフレート(5mg)及びトリフェニルスルホニウムノナフレート(10mg)と、有機塩基であるN-シクロペンチルピロリジノン(PAGの総モル数を基準に30mol%)をパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)10.0gに入れて完全に溶解させた。その後、0.2 μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、レジスト組成物を得た。約4,000rpmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を約0.2 μmの厚さにコーティングした。

【0143】その後、前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベークし、F₂エキシマレーザステッパー(NA=0.5、σ=0.7)を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。

【0144】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20 mJ/cm²

としたとき、0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0145】(実施例12)

(レジスト組成物の製造) 実施例5で合成したターポリマー(1.0g)と、PAGであるトリフェニルスルホニウムトリフレート(5mg)及びトリフェニルスルホニウムノナフレート(10mg)と、有機塩基であるN-アリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に30mol%)をパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)10.0gに入れて完全に溶解させた。その後、0.2 μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、レジスト組成物を得た。約4,000rpmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を約0.2 μmの厚さにコーティングした。

【0146】その後、前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベークし、F₂エキシマレーザステッパー(NA=0.5、σ=0.7)を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。

【0147】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20 mJ/cm²としたとき、0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0148】(実施例13)

(レジスト組成物の製造) 実施例6で合成したターポリマー(1.0g)と、PAGであるトリフェニルスルホニウムトリフレート(5mg)及びトリフェニルスルホニウムノナフレート(10mg)と、有機塩基であるN-アリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に30mol%)をパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)10.0gに入れて完全に溶解させた。その後、0.2 μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、レジスト組成物を得た。約4,000rpmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を約0.2 μmの厚さにコーティングした。

【0149】その後、前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベークし、F₂エキシマレーザステッパー(NA=0.5、σ=0.7)を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。

【0150】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20 mJ/cm²としたとき、0.12~0.20 μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0151】(実施例14)

(レジスト組成物の製造) 実施例7で合成したターポリマー(1.0g)と、PAGであるトリフェニルスルホニウムトリフレート(5mg)及びトリフェニルスルホ

ニウムノナフレート(10mg)と、有機塩基であるN-アリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に30mol%)をパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)10.0gに入れて完全に溶解させた。その後、0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、レジスト組成物を得た。約4,000rpmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を約0.2μmの厚さにコーティングした。

【0152】その後、前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベ

ーキングし、F₂エキシマレーザステッパー(NA=0.5、σ=0.7)を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。

【0153】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20mJ/cm²としたとき、0.12~0.20μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0154】(実施例15)

(レジスト組成物の製造) 実施例8で合成したターポリマー(1.0g)と、PAGであるトリフェニルスルホニウムトリフレート(5mg)及びトリフェニルスルホニウムノナフレート(10mg)と、有機塩基であるN-アリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に30mol%)をパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)10.0gに入れて完全に溶解させた。その後、0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、レジスト組成物を得た。約4,000rpmでHMDS処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジスト組成物を約0.2μmの厚さにコーティングした。

【0155】その後、前記レジスト組成物がコーティングされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベ

ーキングし、F₂エキシマレーザステッパー(NA=0.5、σ=0.7)を用いて露光した後、120℃の温度で90秒間PEBを施した。

【0156】その後、2.38質量%のTMAH溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成した。その結果、露光ドーズ量を約8~20mJ/cm²としたとき、0.12~0.20μmのラインアンドスペースパターンが得られることを確認した。

【0157】

【発明の効果】本発明によるポリマーは157nm光源における透過度が極めて優秀なフルオロをそのバックボーンまたは側鎖に含んでいるので、透過度に優れている。また、バックボーンに環状構造を含んでいるのでドライエッチングに対する耐性に優れ、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソルから誘導される繰返し単位に含まれているエーテルにより下部膜質に対して優れた接着力を提供できる。さらに、本発明によるポリマーの側鎖に結合可能なヘキサフルオロイソプロパノール基を用いて下部膜質に対する接着力を調節することができる。

【0158】また、本発明によるレジスト組成物は、前記したように、高い透過度、優れた接着性及びドライエッチングに対する耐性を提供できる構造を有する感光性ポリマーを含んでいるので、157nm光源を用いるリソグラフィ工程において、高解像度の優れたリソグラフィ特性を提供できる。

【0159】以上、本発明を望ましい実施例を挙げて詳細に説明したが、本発明は前記実施例に限定されことなく、本発明の技術的な範囲内であれば、当分野における通常の知識を有した者にとって各種の変形が可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターコード* (参考)

C 0 8 F 216/14
232/08

C 0 8 F 216/14
232/08

G 0 3 F 7/004
7/039

G 0 3 F 7/004
7/039

5 0 1
6 0 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

F ターム(参考) 2H025 AA09 AA14 AB16 AC04 AC08
AD03 BE00 BE07 BG00 CC20
FA03 FA12 FA17
4J100 AA02Q AC03Q AC21Q AD07Q
AD07R AE10Q AE38Q AR11Q
AR11R AR32P BA02Q BA02R
BA03Q BA03R BA04Q BA04R
BA05Q BA05R BA06Q BA06R
BA19Q BA19R BA20Q BA20R
BA40Q BA40R BA57Q BA57R
BB01Q BB01R BB07P BB07Q
BB07R BB12Q BB12R BB18P
BB18Q BB18R CA04 CA05
JA38

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.